

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-270893

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月8日

D 21 H 3/02

7003-4L

C 08 K 5/04

CAM

C 08 L 33/14

LHW

7167-4J

33/24

LJV

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 製紙用サイズ剤組成物

⑮ 特 願 昭62-106033

⑯ 出 願 昭62(1987)4月28日

⑰ 発 明 者 石 川 好 秀 兵庫県加古川市加古川町木村91番地

⑱ 発 明 者 浜 田 正 男 兵庫県加古川市野口町長砂240番地の10

⑲ 出 願 人 播磨化成工業株式会社 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4

⑳ 代 理 人 弁理士 竹安 英雄

明 細 書

1. 発明の名称

製紙用サイズ剤組成物

2. 特許請求の範囲

1 カチオン性ビニルモノマー15～75モル%、芳香族ビニルモノマー5～40モル%、水溶性非イオン性ビニルモノマー5～50モル%及び炭素数8～22の炭化水素基を有する疎水性ビニルモノマー1～15モル%を含む水溶性又は水分散性コポリマーと、疎水性物質とを含有することを特徴とする、製紙用サイズ剤組成物

2 カチオン性ビニルモノマーが、ジメチルアミノエチルメタクリレートであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

3 カチオン性ビニルモノマーが、メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

4 カチオン性ビニルモノマーが、N,N-ジメチルア

ミノプロビルアクリルアמידであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

5 芳香族ビニルモノマーがスチレンであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

6 水溶性非イオン性ビニルモノマーが、アクリルアמידであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

7 水溶性非イオン性ビニルモノマーが、メタアクリルアמידであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

8 疎水性ビニルモノマーが、2-エチルヘキシルメタクリレートであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

9 疎水性ビニルモノマーが、ラウリルメタクリレートであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

10 疎水性ビニルモノマーが、ラウリルメタクリレートであることを特徴とする、特許請求の範

図第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

11 疎水性ビニルモノマーが、ステアリルメタクリレートであることを特徴とする、特許請求の

範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

12 疎水性物質がアルキルケテンダイマーであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製

紙用サイズ剤組成物

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、製紙用のサイズ剤組成物に関するものであって、特にアルキルケテンダイマー系サイズ剤に関するものである。

従来の技術

従来から製紙用サイズ剤としてはロジン系サイズ剤が汎用されている。しかしながらロジン系サイズ剤においては、定着剤として硫酸バンドが不可欠であり、抄造工程において抄造系の液が酸性を示し、設備を損傷するなどの問題があった。またこのサイズ剤を使用して抄造した紙を長期間保存すると、硫酸バンドが分解して酸を生じ、その

酸によって繊維が著しく劣化して紙力が低下し、紙がボロボロになる、いわゆる酸性紙の問題が生じている。

そのため近年硫酸バンドを使用せず、中性又はアルカリ性での抄造に関心が払われ、セルロース繊維と反応し易いアルキルケテンダイマーを使用したサイズ剤が開発され、広く使用されるようになっていく。このアルキルケテンダイマー系サイズ剤は、アルキルケテンダイマーをカチオン澱粉等のカチオン性分散剤で分散したものであって、これを使用して中性又はアルカリ性の条件下で抄造して得られた紙は、その繊維間の結合が強く、紙力が向上すると共に、紙力が安定して経時変化が見られず、長期間保存した場合においても紙力を維持し、充分に使用に耐えるものである。また抄造工程が中性又はアルカリ性の条件下で行われるので、設備の腐蝕も生じない。さらに紙の填料として炭酸カルシウム粉等も有利に使用することができる。

発明が解決しようとする問題点

このように、アルキルケテンダイマー系サイズ剤は製紙用サイズ剤として極めて優れたものであるが、アルキルケテンダイマーは本来反応性に富んだ物質であるが故に、貯蔵中に分散系が不均一となりがちであり、貯蔵安定性に欠けるという欠点がある。

またアルキルケテンダイマー系サイズ剤は、抄紙後のサイズ効果の発現が遅いという問題も有しており、抄紙後紙が十分なサイズ効果を発現するためには長時間を要する。

本発明はかかる事情に鑑みなされたものであって、抄紙後のサイズ効果の発現が早く、且つ長期に亘って貯蔵しても均質な分散状態を損うことなく、性能の劣化することのない、特にアルキルケテンダイマー系に適した製紙用サイズ剤を提供することを目的とするものである。

問題点を解決する手段

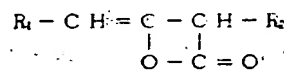
而して本発明は、カチオン性ビニルモノマー1.5～7.5モル%、芳香族ビニルモノマー5～4.0モル%、水溶性非イオン性ビニルモノマー5～5

0モル%及び炭素数8～22の炭化水素基を有する疎水性ビニルモノマー1～1.5モル%を含む水溶性又は水分散性コポリマーと、疎水性物質とを含有することを特徴とするものである。

本発明のサイズ剤は、疎水性物質と、水溶性又は水分散性コポリマーとを含有しており、水溶性又は水分散性コポリマーは、カチオン性ビニルモノマー1.5～7.5モル%、芳香族ビニルモノマー5～4.0モル%、水溶性非イオン性ビニルモノマー5～5.0モル%及び炭素数8～22の炭化水素基を有する疎水性ビニルモノマー1～1.5モル%を含む共重合体である。

本発明のサイズ剤において使用される疎水性物質としては、アルキルケテンダイマー、置換コハク酸無水物等が適用される。

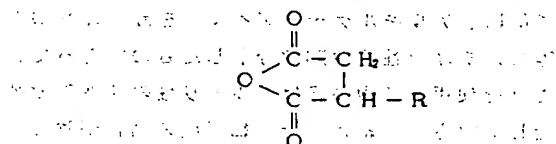
アルキルケテンダイマーは、一般構造式



(ただし、式中R₁及びR₂は、それぞれ炭素数8乃至25、好ましくは12～22の炭化水素基を示

す。) として、オクタデシルケテンダイマー、ヘキサデシルケテンダイマー、テトラデシルケテンダイマー、ドデシルケテンダイマー等が挙げられ、又天然脂肪酸混合物等から合成されるケテンダイマーを使用することもできる。

また置換コハク酸無水物は一般構造式



(Rは炭素数8〜26の炭化水素基を示す。) で示されるものである。

本発明におけるコポリマーに含まれるカチオン性ビニルモノマーとしては、アクリル酸又はメタクリル酸と、第三級若しくは第四級アミノ基を有するアルコール又はアミンとのエステル又はアミドが適当である。その具体的な例としては、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、メタクロイルエチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタク

ルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等が挙げられる。

また本発明における芳香族ビニルモノマーとしては、スチレン又はその誘導体を使用することが可能である。

さらに水溶性非イオン性ビニルモノマーとしては、アクリルアミド又はメタクリルアミドが適当であり、さらにN-ビニル-2-ピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ジアセトンアクリルアミド等を使用することも可能である。

リレート、ステアリルメタクリレート等が挙げられる。本発明における水溶性又は水分散性コポリマーは、以上のカチオン性ビニルモノマーを15〜75モル%、芳香族ビニルモノマーを5〜40モル%、水溶性非イオン性ビニルモノマーを5〜50モル%、疎水性ビニルモノマーを1〜15モル%の割合で共重合したものであり、さらに他のビニルモノマーとして、アクリロニトリル等を共重合させることもできる。

共重合反応は、前述の各モノマーの混合物を溶媒中においてラジカル反応開始剤の存在下で重合せしめることにより行われる。反応系の溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、メチルエチルケトン、トルエン等が使用される。また反応開始剤は、使用する溶媒に溶解するものを使用すれば良く、2,2'-アゾイソブチルニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等が適当である。

本発明の製紙用サイズ剤は、上記コポリマーと前記疎水性物質とを水に分散させることにより得られる。まず上記水溶性又は水分散性コポリマーを1〜30重量%、好ましくは2〜10重量%を水中に溶解し、50〜70℃にまで昇温する。この水溶液中に疎水性物質を5〜35重量%、好ましくは10〜30重量%投入し、攪拌して分散させる。このときの温度は、高温になると疎水性物質が水と反応してサイズ効果を損なう恐れがあるので、10.0℃以下、さらに好ましくは80℃以下とするべきである。

また本発明のサイズ剤組成物には、サイズ効果を損わない範囲内において、分散安定剤、乳化剤、定着剤等を添加することもできる。分散安定剤、乳化剤としては、市販のものの中から適当なものを選択すれば良い。

定着剤としては、カチオン性高分子物質が好ましい。具体的には、カチオン化澱粉、カチオン化セルロース、ポリアミド、エビハロヒドリン系ポリマー、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン及びその四級化物ポリジメチルアミノエチルメ

特開昭63-270893 (4)

タクリレート及びその四級化物並びにこれらのモノマーとアクリルアミドとの共重合物を挙げる
ことができる。

また本発明のサイズ剤組成物は、ホモミキサー、
ホモジナイザー、乳化器等を使用して、水不溶性
物質の粒子径を、 5μ 以下、好ましくは 1μ 以下
に整えるのが望ましい。粒子径が大きいと、サイ
ズ剤の安定性が劣り、またサイズ剤としての性能
も低下する。

本発明のサイズ剤組成物のパルプに対する添加
量は、目的とする紙に要求されるサイズ度に応じ
て変化するが、パルプに対して0.01~2重量
%が適当である。

発明の効果

而して本発明によれば、抄紙後のサイズ効果の
発現が早く、且つ長期に亘って貯蔵しても均質な
分散状態を損うことがなく、性能の劣化すること
のない、特にアルキルケテンダイマー系として適
した製紙用サイズ剤を提供することができるので
ある。

実施例

以下本発明の実施例を説明する。

コポリマーの合成

イソプロピルアルコール100gを、攪拌機、
温度計、還流冷却器及び滴下漏斗を備えた50
0cc四つ口フラスコに仕込み、窒素ガスで充分
脱気した後還流温度まで昇温する。

前記各モノマーを合計100g、イソプロピ
ルアルコール100g及びアゾビスイソブチル
ニトリル1.0gの混合液を2時間かけて滴下
する。さらに5時間その温度に保ちながら反応
溶液中のイソプロピルアルコール約100gを
溜去する。然る後温水400gを加え、加温し
てイソプロピルアルコールを溜去する。さらに
濃度及びpHを調整し、固形分濃度20重量%、
pH3.5のポリマーの水溶液又は水分散物を
得た。これを合成例1~5及び比較合成例1~
4とする。

各合成例及び比較合成例における各モノマー
の組成は次の表1に示す通りである。なお組成

の数値は、モル%である。

| モノマー | 合 成 例 | | | | | 比 較 合 成 例 | | | |
|------------------------------|-------|----|----|----|----|-----------|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| カチオン性ビニルモノマー | | | | | | | | | |
| ジメチルアミノエチルメタクリレート | | 20 | 35 | | 60 | | | 10 | |
| メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド | 30 | 20 | | | | 30 | | | 53 |
| N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド | | | | 40 | | | 30 | | |
| 非イオン性ビニルモノマー | | | | | | | | | |
| ステレン | 30 | 30 | 25 | 35 | 20 | 30 | 4 | 40 | 40 |
| 水溶性非イオン性ビニルモノマー | | | | | | | | | |
| アクリルアミド | 37 | 27 | | | 14 | 40 | 55 | 45 | 4 |
| メタクリルアミド | | | 30 | 20 | | | | | |
| 陰水性ビニルモノマー | | | | | | | | | |
| 2-エチルヘキシルメタアクリレート | | | 10 | | | | 11 | | |
| ラウリルメタアクリレート | | 3 | | 5 | | | | 5 | |
| ステアрилメタアクリレート | 3 | | | | 6 | | | | 3 |

アルキルケテンダイマーの調製

硬化牛脂脂肪酸クロライドを、ベンゼン中
においてトリエチルアミンの存在下で反応させ、
混合アルキルケテンダイマーを得た。このアル
キルケテンダイマーについてモノメチルアミン
消費量測定法によりアルキルケテンダイマーの
純度を測定したところ、その消費量は50mg/
gであった。

サイズ剤組成物の調整

前記アルキルケテンダイマー160g（実施
例6及び7については210g）を70℃に加
熱し、これに前記各合成例及び比較合成例のコ
ポリマーの水溶液又は水分散物200gと水6
40g（実施例6及び7については590g）
とを添加して混合した。これを70℃に加熱し
ながらホモミキサーで5分間予備分散させた後、
同温度でピストン型高圧乳化機（300kg/cm²）
に1回通して分散させた。然る後直ちに冷却し、
実施例1~7及び比較例1~4の、アルキルケ
テンダイマー分散液を得た。各分散液の固形分

は、20重量%である。

各実施例及び比較例の組成は、次の表2に示す通りである。

表2

| サイズ剤 組 成 物 | アルキルケテン ダイマー (重量%) | コポリマー (重量%) |
|---------------|--------------------------|----------------|
| 実施例1 | 16 | 4(合成例1) |
| 実施例2 | 16 | 4(合成例2) |
| 実施例3 | 16 | 4(合成例3) |
| 実施例4 | 16 | 4(合成例4) |
| 実施例5 | 16 | 4(合成例5) |
| 実施例6 | 21 | 4(合成例1) |
| 実施例7 | 21 | 4(合成例3) |
| 比較例1 | 16 | 4(比較合成例1) |
| 比較例2 | 16 | 4(比較合成例2) |
| 比較例3 | 16 | 4(比較合成例3) |
| 比較例4 | 16 | 4(比較合成例4) |

安定性試験

各実施例及び比較例で得られた分散液を30℃の温度で貯蔵して、1ヶ月後の性状の変化を見た。

安定性試験の結果は、次の表3に示す通りであった。

表3

| 例 | 性 状 |
|------|------------------|
| 実施例1 | 製造直後と性状はほとんど変化なし |
| 実施例2 | 「 |
| 実施例3 | 「 |
| 実施例4 | 「 |
| 実施例5 | 「 |
| 実施例6 | 「 |
| 実施例7 | 「 |
| 比較例1 | やゝ増粘、析出粒子が見られる |
| 比較例2 | 増粘し、クリーム状 |
| 比較例3 | 「 |
| 比較例4 | 2層に分離し、上部はクリーム状 |

サイズ剤性能試験

次に、製紙用サイズ剤としての性能を試験した。この試験においては、比較として、市販のアルキルケテンダイマー系サイズ剤(不揮発分20重量%、pH3~4)についても併せて試験した。

試験方法

カナディアン・スタンダード・フリーネス410mlのバルブ(LBK/P/NBK/P=7/3)の2%水性スラリーに、填料として重質炭酸カルシウム粉をバルブ固形分に対して20重量%及び、サイズ剤として各実施例及び比較例の水性分散液を含有不揮発分の対バルブ固形分比率として0.15重量%を、それぞれ添加した後、タッビ・スタンダード・シートマシンを使用して抄紙した。得られた湿紙を5kg/分で1分間プレスして脱水し、湿紙水分含有量を60±1%とした。

この湿紙を回転式ドラムドライヤーで90~95℃で80秒間乾燥し、手抄紙を得た。得ら

れた手抄紙の秤量は、6.4±2.0g/㎡のものであった。

試験1

この手抄紙について、抄紙した後直ちにステキヒトサイズ度(JIS-P8.12.2)を測定した。

試験2

また前述の手抄紙について、抄紙した後20℃、湿度65%の条件下で24時間調湿処理をし、然る後、同様にステキヒトサイズ度を測定した。

特開昭63-270893 (6)

試験結果

試験結果を表4に示す。

表4

| サイズ剤 組成物 | 添 加 量 (%) | ステキヒトサイズ度 (秒) | |
|-------------|--------------|---------------|------|
| | | 試験1 | 試験2 |
| 実施例1 | 0.15 | 14.2 | 20.2 |
| 実施例2 | " | 12.8 | 19.5 |
| 実施例3 | " | 12.5 | 19.5 |
| 実施例4 | " | 12.0 | 19.3 |
| 実施例5 | " | 11.5 | 18.3 |
| 実施例6 | " | 15.0 | 21.2 |
| 実施例7 | " | 14.0 | 21.0 |
| 市販品 | " | 7.3 | 16.5 |

先の安定性試験の結果及び上記表からも明らか
なように、本発明の製紙用サイズ剤は、調製した
後長期間の保存に対して極めて安定であって、性
状の変化がない。また本発明のサイズ剤を使用し
て抄紙した紙は、サイズ度が高く、しかもサイズ
効果の発現が早い。さらに長期間保存した後のサ
イズ剤を使用した場合においては、従来のサイズ

剤ではサイズ度が大幅に低下しているにも拘らず、
本発明のサイズ剤ではサイズ度の低下はほとんど
見られない。

従って本発明のサイズ剤は、中性紙を製造する
ためのアルキルケテンダイマー系製紙用サイズ剤
として、極めて優れた性能を有するものであるこ
とが理解できる。

出願人 播磨化成工業株式会社

代理人 弁理士 竹 安 英 雄

